







## INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 37/50

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/06681

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

27. Februar 1997 (27.02.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/03387

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. August 1996 (01.08.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 30 171.4

17. August 1995 (17.08.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWALGE, Barbara [DE/DE]; Römerstrasse 23, D-69115 Heidelberg (DE). MÜLLER, Ruth [DE/DE]; Von-Wieser-Strasse 1, D-67159 Friedelsheim (DE). BAYER, Herbert [DE/DE]; D 3.4, D-68159 Mannheim (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). SAUR, Reinhold [DE/DE]; Königsberger Strasse 9, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). SCHELBERGER, Klaus [DE/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim (DE). AMMER-MANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Hambach (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES OF AN OXIME ETHER CARBOXYLIC ACID AMIDE WITH A MORPHOLINE OR PIPERIDINE DERIVATIVE

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN EINES OXIMETHERCARBONSÄUREAMIDS MIT EINEM MORPHOLIN- ODER **PIPERIDINDERIVAT** 

#### (57) Abstract

The invention concerns a fungicidal mixture containing: a) an oxime ether carboxylic acid amide of formula (I), in which R stands for hydrogen or halogen; and b) a morpholine derivative (II) selected from the group comprising compounds (IIa), (IIb) and (IIc) [N=10,11,12 (60-70 %) or 13] in a synergistically active amount.

#### (57) Zusammenfassung

Fungizide Mischung, enthaltend a) ein Oximethercarbonsäureamid der Formel (I), in der R für Wasserstoff oder Halogen steht, und b) ein Morpholinderivat (II) ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen (IIa), (IIb) und (IIc) [n = 10,11,12 (60-70 %) oder 13]in einer synergistisch wirksamen Menge.

$$CH_{2}ON = C - C = NOCH_{3}$$

$$C=NOCH_{3}$$

$$CONHCH_{3}$$
(I)

$$(H_3C)_3C$$
  $CH_2$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

$$H_3C-(C_nH_{2n})\longrightarrow N \qquad \qquad (He)$$

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
ΑT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
Bj	Benin	JP	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Моласо	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dānemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi	•••	· icenan

# FUNGIZIDE MISCHUNGEN EINES OXIMETHERCARBONSÄUREAMIDS MIT EINEM MORPHOLIN- ODER PIPERIDINDERNAT.

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine fungizide Mischung, welche

a) ein Oximethercarbonsäureamid der Formel I,

10

$$CH_{2}ON = C - C = NOCH_{3}$$

$$C=NOCH_{3}$$

$$CONHCH_{3}$$

15

in der R für Wasserstoff oder Halogen steht 20 und

b) ein Morpholin- bzw. Piperidinderivat II ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen IIa, IIb und IIc

25

$$(H_3C)_3C$$
  $CH_2$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

30



$$H_3C-(C_nH_{2n})$$
  $N$   $O$   $CH_3$ 

IIc

[n=10,11,12 (60 - 70 %) oder 13]

10

5

in einer synergistisch wirksamen Menge enthält.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Ver-15 wendung der Verbindung I und der Verbindung II zur Herstellung derartiger Mischungen.

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO-A 95/18,789).

20

Ebenfalls bekannt sind die Morpholin- bzw. Piperidinderivate II (IIa: common name: Fenpropimorph, US-A 4,202,894; IIb: common name: Fenpropidin, US-A 4,202,894; IIc: common name: Tridemorph, DE-A 11 64 152), deren Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze.

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I und der Verbindung II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

40

R in der Formel I steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, besonders Wasserstoff, Fluor und Chlor, insbesondere Wasserstoff oder Fluor.

45 Die Verbindungen der Formel I können in Bezug auf die C=N -Doppelbindung in der E- oder der Z-Konfiguration (in Bezug auf die Gruppierung Carbonsäurefunktion) vorliegen. Demgemäß können sie in der erfindungsgemäßen Mischung jeweils entweder als reines E-oder Z-Isomer oder als E/Z-Isomerenmischung Verwendung finden. Bevorzugt findet die E/Z-Isomerenmischung oder das E-Isomer Anwendung, wobei das E-Isomer besonders bevorzugt ist.

Die C=N-Doppelbindungen der Oximethergruppierungen in der Seitenkette der Verbindungen I können jeweils als reine E- oder Z-Isomere oder als E/Z-Isomerengemische vorliegen. Die Verbindungen I können sowohl als Isomerengemische als auch als reine Isomere in 10 den erfindungsgemäßen Mischungen verwendet werden. Im Hinblick auf ihre Verwendung werden insbesondere Verbindungen I bevorzugt, in denen beide Oximethergruppierungen in der Seitenkette in der E-Konfiguration vorliegen (E/E).

15 Die Verbindungen I und II sind wegen des basischen Charakters der NH-Gruppen in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren 20 wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, zB. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der 40 zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calzium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente 45 der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

35

4

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstums-5 regulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und II zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites 10 Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zT. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

- 15 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (zB. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.
- Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Apfeln, Uncinula
- 25 necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Āpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Rhynosporium Secalis, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren und Reben,
- 30 Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig gemeinsam oder ge40 trennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung
auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichts-45 verhältnis von 20:1 bis 0.1:2, vorzugsweise 10:1 bis 0.2:1, insbesondere 5:1 bis 0.5:1 angewendet.

i ot .a

Die Aufwandmengen in den erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art des gewünschten Effekts für die Verbindungen I bei 0,01 bis 0,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha. Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen 5 entsprechend bei 0,05 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 1 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 0,8 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 50 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g/kg, insbesondere 0,01 bis 5 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch 15 besprühen oder bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw.

20 die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen,

- 25 Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.
- 30 Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, zB. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.
- 35 Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta-
- 40 und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder
- 45 Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol- ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen-

alkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

- 5 Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I oder II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- 10 Granulate (zB. Umhūllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.
- Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise

  15 Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate,
  Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid,
  gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat,
  Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Pro
  20 dukte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl,
  Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Verbindungen I oder II bzw. die Mischungen oder die entspre30 chenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge
der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall
35 durch die Schadpilze erfolgen.

Beispiele zur synergistischen Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen gegen Schadpilze

**40** Die fungizide Wirkung der Verbindungen und der Mischungen ließ sich durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10 %-ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Neka-45 nil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergier-wirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter

WO 97/06681 PCT/EP96/03387

1 11 42

7

Fettalkohole) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgte Feststellung der befallenen Blattflächen 5 in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet. Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

10 Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y/100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbe-15 handelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
  - x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandel-25 ten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Wirkung gegen Erysiphe graminis var. tritici (Weizenmehltau)

Blätter von Weizenkeimlingen (3-Blatt-Stadium; Sorte "Kanzler") wurden parallel mit triazol-resistentem und triazol-sensitivem Weizenmehltau (Erysiphe graminis var. tritici) inokuliert und bei einem Pilzbefall von ca. 5% mit der wäßrigen Aufbereitung der 35 Wirkstoffe behandelt. Die so behandelten Pflanzen wurden anschließend für 20 Tage bei 18-22°C inkubiert. Anschließend wurde das Ausmaß der Pilzentwicklung ermittlelt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den folgenden Tabellen zusam-40 mengestellt:

Aktivität der Wirkstoffe bei getrennter Applikation (triazol-resistent):

Wirkstoff	Aufwandmenge (%)	Wirkungsgrad [%]
I.1 (R = H)	0,05	2
I.2 (R = F)	0,05	7
5 II.a	0,05	19
unbehandelte Kontrolle	-/-	0

Aktivität der erfindungsgemäßen synergistischen Mischungen (triazol-resistent):

10

Syn	ergistische Misch	lung	Wirkungsgrad
Wirkstoffe	[%]	Verhältnis	beobachtet
I.1 + II.a	0,03 + 0,01	3/1	26
I.2 + II.a	0,03 + 0,01	3/1	32

15

Aktivitāt der Wirkstoffe bei getrennter Applikation (triazol-sensitiv):

20

	Wirkstoff	Aufwandmenge (%)	Wirkungsgrad [%]
0	I.1 (R = H)	0,05	1
	I.2 (R = F)	0,05	4
	II.a	0,05	10
	unbehandelte Kontrolle	-/-	0

25

Aktivitāt der erfindungsgemāßen synergistischen Mischungen (triazol-sensitiv):

<sub>.</sub>30

Syner	Synergistische Mischung			gsgrad
Wirkstoffe	(%)	Verhältnis	beobachtet	berechnet
I.1 + II.a	0,03 + 0,01	3/1	26	10,9
I.2 + II.a	0,03 + 0,01	3/1	32	13,6

35

40

#### Patentansprüche

1. Fungizide Mischung, enthaltend

a) ein Oximethercarbonsäureamid der Formel I,

10
$$CH_{2}ON = C - C = NOCH_{3}$$

$$CONHCH_{3}$$

$$R$$

in der R für Wasserstoff oder Halogen steht und

b) ein Morpholin- bzw. Piperidinderivat II ausgewählt aus 20 der Gruppe der Verbindungen IIa, IIb und IIc

25 
$$(H_3C)_3C$$
  $CH_2$   $CH_2$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

30 
$$(H_3C)_3C \longrightarrow CH_2-CH(CH_3)-CH_2-N$$
 IIb

 $H_3C-(C_nH_{2n})-N O$ IIc

[n=10,11,12 (60 - 70 %) oder 13]

in einer synergistisch wirksamen Menge.

WO 97/06681 PCT/EP96/03387

10

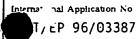
- Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend ein Oximethercarbonsäureamid der Formel I gemäß Anspruch 1 und das Morpholinderivat IIa.
- 5 3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend ein Oximethercarbonsäureamid der Formel I gemäß Anspruch 1 und das Piperidinderivat IIb.
- Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend ein Oximethercarbonsäureamid der Formel I gemäß Anspruch 1 und das Morpholinderivat IIc.
- Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Verbindung I zu der Verbindung
   II 20:1 bis 0,1:2 beträgt.
  - 6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen,
- Materialien oder Räume mit einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und der Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.
- Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung I gemäß Anspruch 1 und die Verbindung II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander ausbringt.
- 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0,01 bis 0,5 kg/ha einer Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 35 9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0,05 bis 1 kg/ha einer Verbindung II gemäß Anspruch 1 behandelt.

40

10. Verwendung einer Verbindung I gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von fungizid wirksamen synergistischen Mischungen gemäß Anspruch 1.

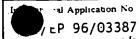
11.	Verwendur	ng der Vei	rbindungen	II	gemäß	Ansprud	ch 1	zur	Her	stel-
	lung von	fungizid	wirksamen	syr	ergist	cischen	Misc	chung	gen	gemäß
	Anspruch	1.								

. 



		T/EP 9	6/03387
A. CLASS IPC 6	SIFICATION OF SUBJECT MATTER A01N37/50		
	to International Patent Classification (IPC) or to both national cl	assification and IPC	
Minimum (	OS SEARCHED  documentation searched (classification system followed by classification system followed by cla	fication symbols)	
IPC 6	A01N		
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the extent th	hat such documents are included in the fields	searched
Electronic	data base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used	)
	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passages	Relevant to claim No.
Υ	WO,A,95 21154 (BASF AG ;BAYER H (DE); SAUTER HUBERT (DE); MUELL (DE)) 10 August 1995	ER RUTH	1-11
	see page 1, line 5 - page 4, li see page 95, line 23 - line 33 see page 96, line 33 - line 36	ne 17	
	see page 112; example I.46 see page 116; example I.91 see page 117; example I.100		
Υ	EP,A,O 645 087 (BASF AG) 29 Marc see page 3, line 1 - line 46	ch 1995	1-11
		-/	
□ Forth	Assessed to the second to the		
انتيا	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	n annex.
"A" docume	egones of cited documents;  ent defining the general state of the art which is not	'T' later document published after the inte or priority date and not in conflict wi	th the application but
E earlier d	ered to be of particular relevance  document but published on or after the international	cited to understand the principle or th invention  'X' document of particular relevance; the	claimed invention
"L" documer which is	late int which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	be considered to current is taken alone
O document	n or other special reason (as specified) this referring to an oral disclosure, use, exhibition or	Y' document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in- document is combined with one or me	ventive step when the ore other such docu-
other m 'P' documer	neans int published prior to the international filing date but an the priority date claimed	ments, such combination being obvious in the art.  & document member of the same patent	us to a person skilled
Date of the a	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sec	arch report
13	B December 1996	2 3. 01. 97	
Name and m	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authonzed officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Lamers, W	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



	<u> </u>	/EP 96/0338/
C.(Continua	IGON) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PHYTOMA - LA DEFENSE DES VEGETAUX, no. 474, July 1995, pages 12-16, XP000612912 JM. GOUOT: "COMITE D'ACTION CONCERNANT LA RESISTANCE AUX FONGICIDES (FRAC), Réunion annuelle du groupe de travail < <inhibiteurs (ibs)="" biosynthèse="" de="" des="" stérols="">&gt;" see page 16, column 2, paragraph 2</inhibiteurs>	1-11
Y	DE,A,43 09 856 (BASF AG) 29 September 1994 see page 2, line 3 - line 66	1-11
Y .	PESTICIDE SCIENCE, vol. 44, no. 1, May 1995, BARKING GB, pages 77-79, XP002020496 P.J.DE FRAINE ET AL.: "A New Series of Broad-Spectrum beta-Methoxyacrylate Fungicides with an Oxime Ether Side-Chain" see page 77, column 2, paragraph 2 - paragraph 3	1-11
Α	GB,A,2 279 568 (CIBA GEIGY AG) 11 January 1995 see page 1, paragraph 1 - page 2, paragraph 1	1-11
A	WO,A,95 17818 (SUMITOMO CHEMICAL CO; OGURI YUKIO (JP)) 6 July 1995 see abstract & DATABASE WPI Week 9533 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-254775 A, see abstract	1-11
A	EP,A,O 524 496 (BASF AG) 27 January 1993 see page 2, line 27 - line 56	1-11
A	DE,A,43 09 272 (BASF AG) 29 September 1994 see page 2, line 61 - page 3, line 21	1-11
A	RESEARCH DISCLOSURE, no. 338, 1 June 1992, pages 506-510, XP000315713 "MIXTURES OF FUNGICIDES AND INSECTICIDES" see page 506, column 1, paragraph 1 see page 506, column 2, line 17 - line 18 see page 507, column 1, line 1	1-11



		/EP 96/03387	
ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	15.	
au goi y	Change of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
	DATABASE CROPU STN-International STN-accession no. 95-81855, E.AMMERMANN ET AL.: "BAS 490 F - a broad-spectrum strobilurin fungicide." XP002020497 see detailed abstract (ABEX) & MITT.BIOL.BUNDESANST.LANDFORSTWIRTSCH., no. 301, 1994, page 397	1-11	
	DATABASE CROPU STN-International STN-accession no. 95-81869, U.HAASE ET AL.: "Action mechanism of the strobilurin derivative BAS 490F." XP002020498 see detailed abstract (ABEX) & MITT.BIOL.BUNDESANST.LANDFORSTWIRTSCH., no. 301, 1994, page 411	1-11	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

pon on patent family members

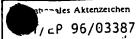
P 96/03387

· •		J-/EP	90/0336/
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9521154	10-08-95	AU-A- 1416095 CA-A- 2182407 EP-A- 0741694	21-08-95 10-08-95 13-11-96
EP-A-0645087	29-03-95	AT-T- 136729 CA-A- 2132696 CN-A- 1106205 DE-D- 59400211 ES-T- 2085815 JP-A- 7173009 US-A- 5472963 US-A- 5512582 US-A- 5510348	15-05-96 25-03-95 09-08-95 23-05-96 01-06-96 11-07-95 05-12-95 30-04-96 23-04-96
DE-A-4309856	29-09-94	AU-A- 6426194 WO-A- 9422308	24-10-94 13-10-94
GB-A-2279568	11-01-95	CH-A- 686161 CH-A- 686160 DE-A- 4422776 FR-A- 2707838 JP-A- 7069812 US-A- 5436248 US-A- 5554619	31-01-96 31-01-96 12-01-95 27-01-95 14-03-95 25-07-95 10-09-96
WO-A-9517818	06-07-95	JP-A- 7187918 JP-A- 7233008 AU-A- 1280095 EP-A- 0737421	25-07-95 05-09-95 17-07-95 16-10-96
EP-A-0524496	27-01-93	DE-A- 4124255 AT-T- 128810 AU-A- 2043592 CA-A- 2071783 DE-D- 59203964 ES-T- 2077935 HU-B- 210660 IL-A- 102200 JP-A- 5194111 NZ-A- 243630	28-01-93 15-10-95 28-01-93 23-01-93 16-11-95 01-12-95 28-06-95 04-08-96 03-08-93 27-09-94

tation on patent family members

Internal mal Application No
TreP 96/03387

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0524496		SK-A-	228792	10-08-94
		US-A-	5286724	15-02-94
		US-A-	5346909	13-09-94
		US-A-	5391573	21-02-95
		US-A-	5242920	07-09-93
		ZA-A-	9205459	21-01-94
DE-A-4309272	29-09-94	AT-T-	144371	15-11-96
		AU-A-	6376094	11-10-94
		CN-A-	1119824	03-04-96
		CZ-A-	9502456	17-01-96
		DE-D-	59400914	28-11-96
		WO-A-	9421123	29-09-94
		EP-A-	0690672	10-01-96
		ES-T-	2092903	01-12-96
		HU-A-	72732	28-05-96
		JP-T-	8508019	27-08-96
		NZ-A-	263170	26-04-96
		PL-A-	310805	08-01-96



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A01N37/50 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE** 

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A01N

Weitere Veroffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegnisse)

Kategone	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO,A,95 21154 (BASF AG; BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); MUELLER RUTH (DE)) 10.August 1995 siehe Seite 1, Zeile 5 - Seite 4, Zeile 17 siehe Seite 95, Zeile 23 - Zeile 33 siehe Seite 96, Zeile 33 - Zeile 36 siehe Seite 112; Beispiel I.46 siehe Seite 116; Beispiel I.91 siehe Seite 117; Beispiel I.100	1-11
Y	EP,A,O 645 087 (BASF AG) 29.März 1995 siehe Seite 3, Zeile 1 - Zeile 46 /	1-11

entnehmen Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Veroffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theone angegeben ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veroffentlicht worden ist Veröffentlichung von hesonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenischer Tätigkeit berühend betrachtet werden L Veroffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden

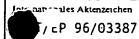
X

Siehe Anhang Patentiamilie

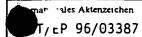
Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kenn nicht als auf erfindenscher Tängkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veroffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) Veroffentlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
Veroffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Priontatsdatum veroffentlicht worden ist

Absendedatum des internationalen Recherchenbenchts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 2 3. 01. 97 13.Dezember 1996 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationale Recherchenhehörde Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Lamers, W

Formblatt PCT-ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)



ALS WEST THE STATE OF A LOCAL TO THE STATE OF THE STATE O	/ CF	96/03387
g) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	menden Teda	Peter American Maria
	unenden Lene	Betr. Anspruch Nr.
PHYTOMA - LA DEFENSE DES VEGETAUX, Nr. 474, Juli 1995, Seiten 12-16, XP000612912 JM. GOUOT: "COMITE D'ACTION CONCERNANT LA RESISTANCE AUX FONGICIDES (FRAC), Réunion annuelle du groupe de travail < <inhibiteurs (ibs)="" biosynthèse="" de="" des="" stérols="">&gt;" siehe Seite 16, Spalte 2, Absatz 2</inhibiteurs>		1-11
DE,A,43 09 856 (BASF AG) 29.September 1994 siehe Seite 2, Zeile 3 - Zeile 66		1-11
PESTICIDE SCIENCE, Bd. 44, Nr. 1, Mai 1995, BARKING GB, Seiten 77-79, XP002020496 P.J.DE FRAINE ET AL.: "A New Series of Broad-Spectrum beta-Methoxyacrylate Fungicides with an Oxime Ether Side-Chain" siehe Seite 77, Spalte 2, Absatz 2 - Absatz 3		1-11
GB,A,2 279 568 (CIBA GEIGY AG) 11.Januar 1995 siehe Seite 1, Absatz 1 - Seite 2, Absatz 1		1-11
WO,A,95 17818 (SUMITOMO CHEMICAL CO; OGURI YUKIO (JP)) 6.Juli 1995 siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 9533 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-254775 A, siehe Zusammenfassung		1-11
EP,A,O 524 496 (BASF AG) 27.Januar 1993 siehe Seite 2, Zeile 27 - Zeile 56		1-11
DE,A,43 09 272 (BASF AG) 29.September 1994 siehe Seite 2, Zeile 61 - Seite 3, Zeile 21		1-11
RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 338, 1.Juni 1992, Seiten 506-510, XP000315713 "MIXTURES OF FUNGICIDES AND INSECTICIDES" siehe Seite 506, Spalte 1, Absatz 1 siehe Seite 506, Spalte 2, Zeile 17 - Zeile 18 siehe Seite 507, Spalte 1, Zeile 1		1-11
sie Ze	ehe Seite 506, Spalte 2, Zeile 17 - ile 18 ehe Seite 507, Spalte 1, Zeile 1	ehe Seite 506, Spalte 2, Zeile 17 - ile 18 ehe Seite 507, Spalte 1, Zeile 1



		90/0338/
C.(Fortsetzu Kategone	Ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
· categorie	Describing der Veroriendreitaug, sowere errorderitent dien Angabe der in Deductik konstienden Feite	State Annual Control
A	DATABASE CROPU STN-International STN-accession no. 95-81855, E.AMMERMANN ET AL.: "BAS 490 F - a broad-spectrum strobilurin fungicide." XP002020497 siehe ausführliche Zusammenfassung (ABEX) & MITT.BIOL.BUNDESANST.LANDFORSTWIRTSCH., Nr. 301, 1994, Seite 397	1-11
A	DATABASE CROPU STN-International STN-accession no. 95-81869, U.HAASE ET AL.: "Action mechanism of the strobilurin derivative BAS 490F." XP002020498 siehe ausführliche Zusammenfassung (ABEX) & MITT.BIOL.BUNDESANST.LANDFORSTWIRTSCH., Nr. 301, 1994, Seite 411	1-11
1		
]		

Formblatt PCT, ISA-210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

Angaben zu Veröffentlichung

zur selben Patent/amilie gehören

i	Internati	man rales Aktenzeichen			
	1	cР	96/03387		

		/EP 90/03307		
Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9521154	10-08-95	CA-A- 2	1416095 2182407 0741694	21-08-95 10-08-95 13-11-96
EP-A-0645087	29-03-95	CN-A- DE-D- 59 ES-T- 2 JP-A- 7 US-A- 5	136729 2132696 1106205 9400211 2085815 7173009 5472963 5512582 5510348	15-05-96 25-03-95 09-08-95 23-05-96 01-06-96 11-07-95 05-12-95 30-04-96 23-04-96
DE-A-4309856	29-09-94		5426194 9422308	24-10-94 13-10-94
GB-A-2279568	11-01-95	FR-A- 2 JP-A- 7 US-A- 5	686161 686160 1422776 2707838 7069812 5436248 5554619	31-01-96 31-01-96 12-01-95 27-01-95 14-03-95 25-07-95 10-09-96
WO-A-9517818	06-07-95	JP-A- 7 AU-A- 1	7187918 7233008 1280095 0737421	25-07-95 05-09-95 17-07-95 16-10-96
EP-A-0524496	27-01-93	AT-T- AU-A- 2 CA-A- 2 DE-D- 59 ES-T- 2 HU-B- IL-A-	124255 128810 2043592 2071783 203964 2077935 210660 102200 194111 243630	28-01-93 15-10-95 28-01-93 23-01-93 16-11-95 01-12-95 28-06-95 04-08-96 03-08-93 27-09-94

Angaben zu Veröffentlichung ur seiben Patentsamilie gehören



Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffendichung		d(er) der Kamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0524496		SK-A- US-A- US-A- US-A- US-A- ZA-A-	228792 5286724 5346909 5391573 5242920 9205459	10-08-94 15-02-94 13-09-94 21-02-95 07-09-93 21-01-94
DE-A-4309272	29-09-94	AT-T- AU-A- CN-A- CZ-A- DE-D- WO-A- EP-A- ES-T- HU-A- JP-T- NZ-A- PL-A-	144371 6376094 1119824 9502456 59400914 9421123 0690672 2092903 72732 8508019 263170 310805	15-11-96 11-10-94 03-04-96 17-01-96 28-11-96 29-09-94 10-01-96 01-12-96 28-05-96 27-08-96 26-04-96 08-01-96

THIS PAGE BLANK (USPTO)